

有针和无针静电纺聚乙烯醇纳米纤维材料对比研究

余炎子¹ 李思婧² 李雪璞^{1,3} 张久政¹ 王洪²

- 九江七所精密机电科技有限公司, 江西 九江 332007;
- 东华大学 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620;
- 天津航海仪器研究所九江分部, 江西 九江 332000

摘要:利用单针头静电纺丝技术和旋转式无针静电纺丝技术制备聚乙烯醇(PVA)纳米纤维材料。通过单因素试验调节制备过程中纺丝液质量分数、纺丝电压、纺丝液供给量和接收距离等工艺参数,对比PVA体系在2种技术中的可纺性,探究各参数对PVA纳米纤维形貌的影响。试验结果表明:PVA体系在2种静电纺丝技术中的可纺性存在差别,无针静电纺丝技术在PVA体系中的纺丝工艺窗口更窄,更容易出现纤维粘连等形貌瑕疵;同时,无针静电纺丝技术需要的纺丝电压远高于单针头静电纺丝技术,且受重力影响,无针静电纺丝技术更易得到粗纤维;多射流的同时形成使得无针静电纺丝技术具有更高的纳米纤维生产率,约为单针头静电纺丝技术的207倍。研究结果可为聚合物原料的静电纺纳米纤维的规模化生产提供参考。

关键词: 聚乙烯醇(PVA); 纳米纤维; 有针静电纺丝; 无针静电纺丝; 纺丝液质量分数; 纺丝电压; 纺丝液供给量; 接收距离

中图分类号:TQ 342+. 41

文献标志码:A

文章编号: 1004-7093(2026)03-0022-10

Comparative study of needle and needleless electrospinning polyvinyl alcohol nanofiber materials

Yu Yanzi¹, Li Sijing², Li Xuepu^{1,3}, Zhang Jiuzheng¹, Wang Hong²

- Jiujiang 707 Institute of Precision Mechatronics SCI&TECH Co., Ltd., Jiujiang 332007, Jiangxi, China;
- Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;
- Jiujiang Branch of Tianjin Navigation Instrument Research Institute, Jiujiang 332000, Jiangxi, China

Abstract: Polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber materials were prepared by single-needle electrospinning and rotary needleless electrospinning techniques. The process parameters such as the mass fraction of the spinning solution, the spinning voltage, the supply rate of the spinning solution, and the receiving distance were adjusted through single-factor experiments to compare the spinnability of the PVA system in the two techniques and to explore the influence of each parameter on the morphology of PVA nanofibers. The experimental results showed that the spinnability of PVA system differed between the two electrospinning technologies. The spinning process window of needleless electrospinning in the PVA system was narrower, and morphology defects such as fiber adhesion were more likely to occur. At the same time, the spinning voltage required for needleless

收稿日期:2025-06-06

作者简介:余炎子,男,1990年生,在读博士研究生,主要研究方向为流体污染控制技术 & 材料开发, yuyz@mail. utc. edu. cn

通信作者:王洪,教授,研究方向为非织造材料与工程, wanghong@dhu. edu. cn

electrospinning technology was much higher than that for single-needle electrospinning technology, and due to the influence of gravity, needleless electrospinning technology was more likely to produce coarse fibers. The simultaneous formation of multiple jets made needleless electrospinning technology have a much higher nanofiber production rate, which was approximately 207 times that of single-needle electrospinning technology. The research findings can provide references for the large-scale production of electrospun nanofibers from polymer materials.

Keywords: polyvinyl alcohol (PVA); nanofiber; needle electrospinning; needleless electrospinning; mass fraction of spinning solution; spinning voltage; supply rate of spinning solution; receiving distance

静电纺丝技术利用高压电场制备纳米纤维材料,其具有工艺简单、可纺材料范围广、纤维尺寸形态可控、纺丝连续等优点,是当前制备纳米纤维材料的方法之一^[1-3]。根据发射装置的不同,静电纺丝可分为有针静电纺丝和无针静电纺丝两大类。其中,有针静电纺丝以针头为发射装置,实现了纳米纤维的连续生产,但传统的单针头静电纺丝装置生产率过低,无法满足工业化生产的需求,多针头静电纺丝装置虽然提高了生产率,但射流间相互排斥现象显著,且存在针头易堵塞、清洗困难等不足^[4]。无针静电纺丝是一种新型的静电纺丝技术,其突破了传统的针形喷嘴限制,能在高压电场等外力的作用下于开放表面自发性形成多束微小射流^[5],大幅提升纳米纤维的产量,在纳米纤维规模化生产方面具有极大的发展潜力,或将成为推动静电纺纳米纤维材料应用的关键。

聚乙烯醇(PVA)是一种高亲水性的聚合物,其凭借良好的水溶性、纤维成形性^[6]及绿色可降解等特性,在静电纺丝领域具有独特的优势^[7]。例如:PVA 易溶于水的特性可降低纺丝液的成本,提高生产安全性,也便于设备清洁和维护;其良好的纤维成形性可确保原料的可纺性;所得纳米纤维材料也兼具环境友好的特性。将 PVA 与静电纺丝技术相结合,以可降解聚合物原料水溶剂纺丝体系为基础,结合优化的工艺参数与结构设计,可充分发挥二者的优点,制备出使用性能优异且环境友好的静电纺纳米纤维材料。

本研究将以 PVA 为原料制备静电纺纳米纤维,对比并探究无针静电纺(needleless electrospinning, NLE)与有针静电纺(needle electrospinning, NE)工艺参数对纤维形貌的影响,分析 2 种静电纺工艺的特点,以期对聚合物原料的静电纺纳米纤维的规模

化生产提供参考。

1 试验部分

1.1 试验原料

PVA 颗粒(1788 低黏度型,AR,上海麦克林生化科技有限公司),去离子水(实验室自制)。

1.2 试验过程

1.2.1 PVA 纺丝液的配制

先称取一定量的 PVA 颗粒加入去离子水溶剂中,再一起置于 60 °C 水浴锅中磁力搅拌 2 h,直至完全溶解,配制不同质量分数的 PVA 纺丝液。最后室温静置纺丝液,冷却消泡后待用。

1.2.2 PVA 纳米纤维材料的制备

采用 JDF05 型单针头静电纺丝机(有针静电纺,长沙纳仪仪器科技有限公司)和 YT-MS-VI 型旋转式无针静电纺丝设备(无针静电纺,上海云同新材料科技有限公司)纺制 PVA 纳米纤维材料。设备纺丝原理示意如图 1 所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 黏度

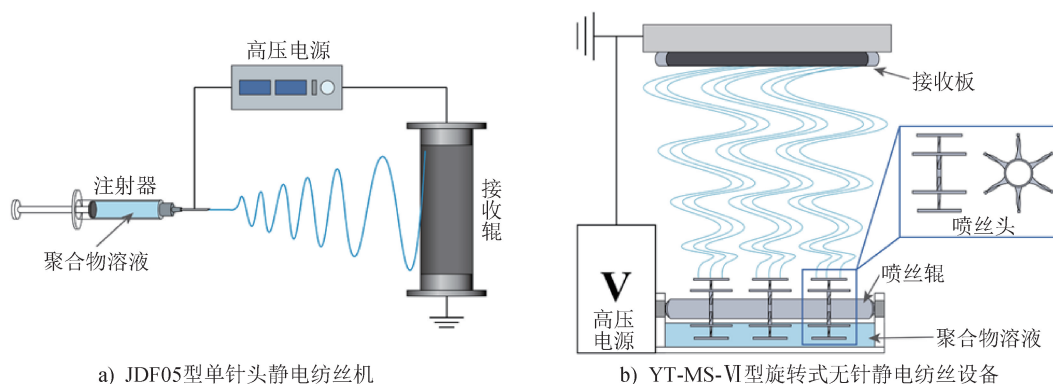
利用 DV2TLV 型智能黏度测量仪(美国 Brookfield 公司)进行纺丝液黏度测试。测试时,转子选择 31 号,转子转速控制在 3~20 r/min,测试温度为 20 °C。

1.3.2 电导率

利用 DDS-307 电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司)进行纺丝液电导率测试。测试时,探头完全浸入待测液中,静置至读数稳定,记录电导率数值。

1.3.3 微观形貌

在电流为 15 mA 的条件下对样品进行 60 s 的



a) JDF05型单针头静电纺丝机

b) YT-MS-VI型旋转式无针静电纺丝设备

图1 静电纺设备纺丝原理示意

Fig. 1 Schematic diagram of spinning principle of electrospinning equipment

喷金处理,随后使用 SU8010 场发射扫描电镜(日本日立公司)观察样品的微观形貌,并选取 150~200 根纤维,采用专业图像分析软件 Image-Pro Plus 6.0 测量其直径,统计平均直径及纤维直径分布状况。

2 结果与讨论

2.1 纺丝液中 PVA 质量分数对纳米纤维形貌的影响

在有针静电纺丝(简称“有针纺”)工艺中,设置电压为 20 kV、挤出速度为 0.3 mL/h、接收距离为 17 cm;在无针静电纺丝(简称“无针纺”)工艺中,设置电压为 70 kV、喷丝辊转速为 5 r/min、接收距离为 17 cm。配制质量分数分别为 18%、20%、22%、24%、26%的 PVA 纺丝液,并基于上述静电纺丝工艺参数制备 PVA 纳米纤维。不同质量分数的 PVA 纺丝液的黏度和电导率如表 1 所示,可以看出:随着 PVA 质量分数的增加,黏度和电导率都呈现上升的趋势。

表 1 不同质量分数的 PVA 纺丝液的黏度和电导率

Tab. 1 Viscosity and conductivity of PVA spinning solutions with different mass fractions

PVA 质量分数/%	黏度/(mPa·s)	电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
18	366	567
20	687	582
22	1 137	590
24	1 926	598
26	5 540	620

不同质量分数的 PVA 纺丝液经有针纺和无针

纺工艺加工后,得到的纳米纤维表面形貌如图 2 所示。从图 2 可以看出:当 PVA 质量分数为 18%时,有针纺和无针纺工艺制备的纳米纤维均出现了不同程度的串珠结构及断裂现象。当 PVA 质量分数升至 20%时,有针纺和无针纺工艺制备的纳米纤维表现不同。有针纺方面,该质量分数的纺丝液仍无法保证射流的稳定,故所得纤维串珠结构及粘连、断裂等现象依旧明显。而无针纺方面,所得纤维得到了很好的改善,出现了大量均匀的纤维,但也存在纤维黏并的情况,这可能与无针纺纤维的成形方式有关。在旋转式无针纺设备中,聚合物射流是在电场力的作用下突破喷丝头顶端聚合物纺丝液液面的表面张力而形成的。开放的液面为射流的形成带来了更多的空间,纤维喷射点数量激增,形成的聚合物射流更多。多射流的出现一方面可提高纳米纤维的生产率,但另一方面会导致射流间的距离减小,射流在抵达接收板的过程中会因排列过于密集而造成纤维粘连。当 PVA 质量分数为 22%和 24%时,有针纺和无针纺工艺均可获得形貌良好的纳米纤维,说明此时的 PVA 纺丝液的黏度与电导率非常适宜。适宜的黏度保证了聚合物射流持续、稳定,适宜的电导率有利于射流更好地接收电场力的拉伸,并最终经不对称鞭动持续细化,得到形貌良好的纳米纤维。

当 PVA 纺丝液质量分数为 26%时,有针纺工艺仍能实现稳定纺丝,但无针纺所得纳米纤维中出现了纤维粘连与并丝的现象,这与纺丝液的性质有关。质量分数为 26%的 PVA 纺丝液其黏度突增至 5 540 mPa·s,表明溶液中聚合物分子链间发生了显著的缠结,形成了密集的物理交联网络。这种缠结

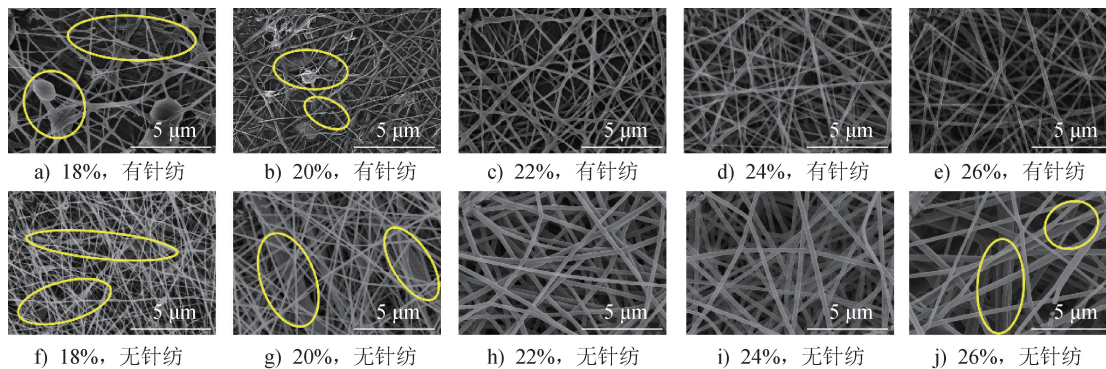


图 2 不同质量分数 PVA 纺丝液制备的纳米纤维 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of nanofibers prepared from PVA spinning solutions with different mass fractions

程度足以满足有针纺中单射流的稳定拉伸与成纤,但对于无针纺,过高的黏度阻碍了射流在电场中的有效拉伸与细化,还会影响所携带的溶剂在固化过程中的挥发。无针纺会同时激发多束射流,且射流之间距离较近。若射流表层未完全固化即发生接触,则射流极易在接收极板或空中发生粘连与并丝。另外,无针纺还出现了如图 3a)所示的挂丝现象,原

因可能与纺丝液黏度过大限制了水分子的扩散,纺丝过程中溶剂没有完全挥发,纤维质量增加,纤维之间的黏附力不及纤维重力,部分纤维垂落,与下方继续生成的纳米纤维相接,并层层叠加有关。此外,过高的黏度还会影响聚合物溶液在喷丝头表面的形态,出现图 3b)中喷丝头处悬挂聚合物液滴的状况。



图 3 质量分数 26% 的 PVA 纺丝液无针纺过程中的纤维状态和纺丝液状态
Fig. 3 Fiber state and spinning solution state during NLE of PVA spinning solution with a mass fraction of 26%

图 4 展示了不同质量分数 PVA 纺丝液有针纺和无针纺所得纳米纤维的平均直径,可以观察到:无论是有针纺还是无针纺,纤维平均直径皆随纺丝液质量分数的增加而增加,这也与纺丝液质量分数增加,其黏度上升有关。纺丝液黏度越大,电场拉伸聚合物射流受到的内部阻力也越大。因此,高黏度的聚合物纺丝液相比于低黏度的聚合物纺丝液,前者会得到更粗的纤维。

由于质量分数为 22% 的 PVA 纺丝液有针纺和无针纺所得纳米纤维都具有良好的形貌,故本研究选择 22% 作为最佳 PVA 纺丝液质量分数。

2.2 纺丝电压对纳米纤维形貌的影响

配制质量分数为 22% 的 PVA 纺丝液。在有针纺工艺中,设定挤出速度为 0.3 mL/h,接收距离为 17 cm,纺丝电压为 10、15、20 和 25 kV;在无针纺工艺中,设定喷丝辊转速为 5 r/min,接收距离为 17 cm,纺丝电压为 60、70、80 和 90 kV。所得有针纺和无针纺 PVA 纳米纤维表面 SEM 照片如图 5 所示。

聚焦有针纺工艺,分析图 5a)~d) 可以发现:在 10~20 kV 的纺丝电压范围内,所得纤维表面平滑,形貌良好。当纺丝电压达到 25 kV 时,所得纤维

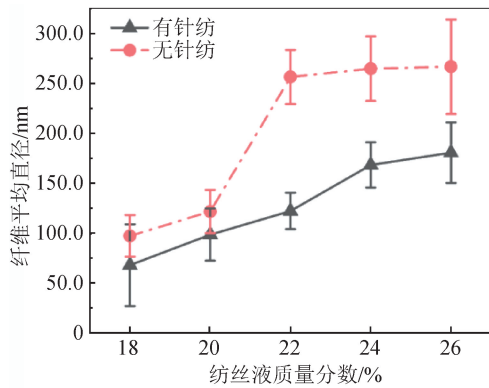


图4 纺丝液质量分数对2种静电纺工艺制备的纤维平均直径的影响

Fig. 4 Effect of spinning solution mass fraction on average fiber diameter prepared with two electrospinning processes

的直径出现了明显的粗细对比。这源于电压增大导致电场强度增加:一方面,射流受到的拉伸力增加,纤维直径降低,过高的电压甚至会加速液滴表面的电荷积累,导致液滴劈裂更为剧烈,纤维直径进一步减小;另一方面,聚合物射流在电场力的作用下以更快的速度离开针尖并到达接收辊,射流受拉伸的时间减少,纤维直径上升。故在 25 kV 的纺丝电压条件下,纤维直径会向更粗和更细 2 个方向发展^[8]。图 6 的纤维直径分布亦显示,此电压条件下纤维直径分布范围显著拓宽。

无针纺方面,由于 50 kV 的纺丝电压带来的电场力不足以在开放液面中为液滴提供足够的驱动力,无法得到纳米纤维,故无针纺纺丝电压范围选

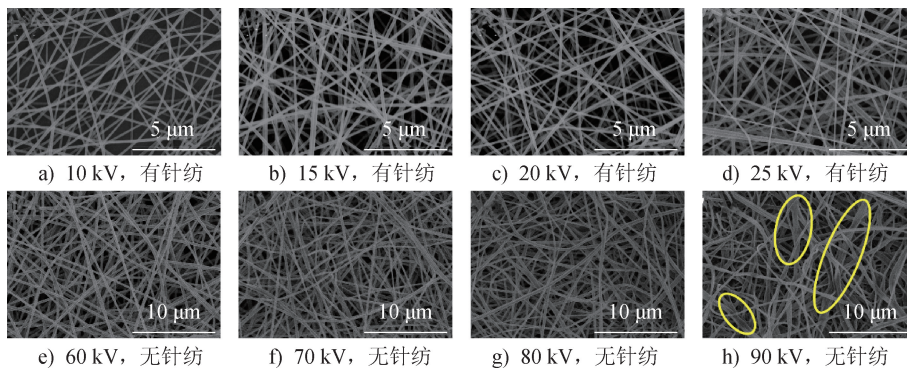


图5 不同纺丝电压下制备的纳米纤维材料表面 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of surface of nanofiber materials prepared under different spinning voltages

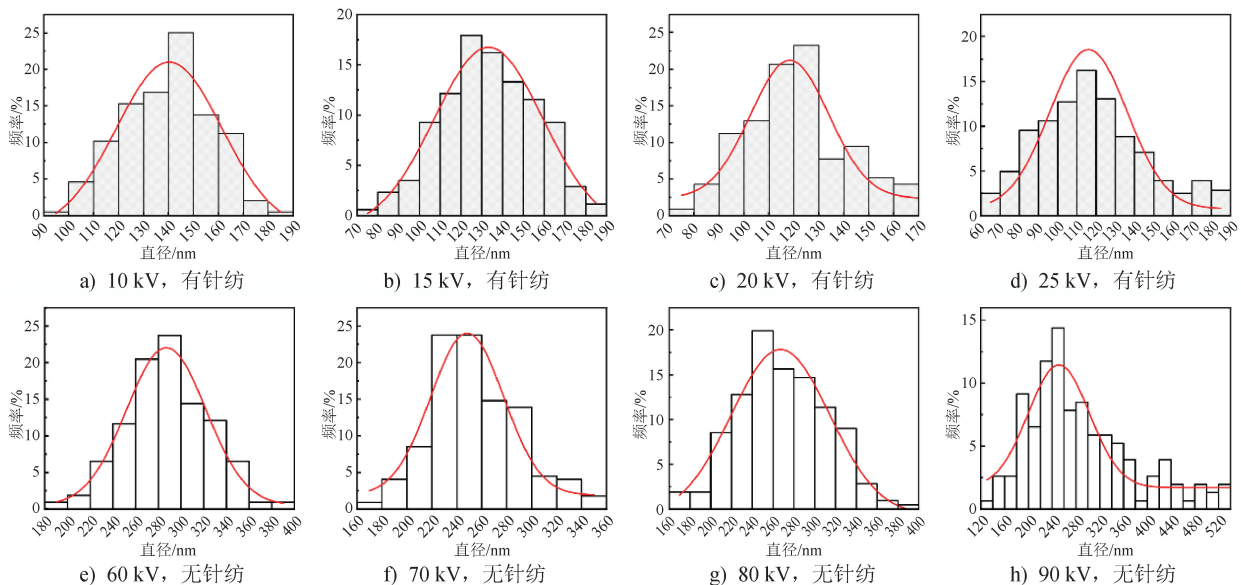


图6 不同纺丝电压下制备的纳米纤维的直径分布

Fig. 6 Diameter distribution of nanofibers prepared under different spinning voltages

择 60~90 kV。观察图 5e)~h) 可以发现:在 60 kV 和 70 kV 的纺丝电压下,聚合物射流得到了充分拉伸,所得纤维直径均匀,形貌良好;当电压达到 80 kV 时,所得纤维之间出现了粘连,且这一现象随纺丝电压的增加而更为严重,这可能是由于电压升高,聚集于喷丝头表面的聚合物溶液会受到更为强烈的电场力作用,喷射点数量增加,进而造成拉伸细化过程中相互接触的概率增加,纤维之间粘连增多。

对比有针纺和无针纺所用纺丝电压大小可知,无针纺形成纳米纤维所需的电压要远高于有针纺,这与二者的发射装置不同有关。有针纺采用针筒式发射装置,其利用毫米级的针头孔径控制聚合物溶液的流量,同时针头的存在有助于电场力的集中。无针纺则直接将聚合物溶液暴露于电场中,利用喷丝头实现电场力的集中,其没有针头的引导,电场力分布范围更广,故聚合物液滴需要更强的电场力来克服聚合物溶液的表面张力和黏度,实现喷射点和射流的形成。比较二者所得纤维的形态可以发现,高压环境中形成的无针纺纳米纤维更容易出现弯曲或卷曲,这说明在开放的液面中,即使喷丝头的存在可以保证电场力集中,但喷丝头表面的电场力并不是均匀分布的,这可能使得聚合物射流受到的拉伸力不均匀,并最终导致纤维出现弯曲或卷曲。

图 6 中,无针纺在 80 kV 时出现了直径分布范围增加的现象,这与过高的电压有关。以本研究使用的旋转式无针喷丝头为例,其喷丝头最外侧为横躺的柱体。纺丝过程中,柱体表面电场力的集中有利于黏附在柱体表面的聚合物溶液形成喷射点。但实际上,柱体长度方向的电场力分布并不均匀,而且是从两端至中间逐渐递减的。随着柱体长度的减小,两端与中间的电场力差异显著^[9]。此时增加电压,电场强度会更加集中于柱体的两端,导致电场力分布不均匀程度增加,纤维因喷射点位置不同而受到不同的拉伸力,其中柱体两端形成的纤维会受到更充分的拉伸。所以,在无针纺中,过高的电压会加剧纤维直径的不均匀程度。对比有针纺和无针纺所得纤维的直径分布还可以发现,无针纺纤维直径分布范围更宽,说明相比于单针头的有针纺,无针纺的电场强度更不均匀^[10]。

对不同纺丝电压条件下制备的有针纺和无针纺纳米纤维平均直径进行统计,结果如图 7 所示,可以

看出:有针纺时,电压增加,纤维平均直径呈现递减的趋势。其中,在纺丝电压为 15 kV 的条件下,纤维平均直径为 (136.8 ± 15.8) nm,直径标准差最小,分布最为均匀。无针纺时,电压增加使得纤维平均直径先减小后增大。当电压从 60 kV 升到 70 kV 时,纤维平均直径减小的原因可以参考有针纺。当电压到达 80 kV 后,过大的电压加速了聚合物溶液表面喷射点的形成,大量聚合物射流同时受到电场力的牵伸作用,电场力对单根纤维的作用效果减弱,纤维直径增加,同时射流数量的增加为拉伸过程中射流之间的碰撞与聚集提供了便利,纤维黏附与黏并现象愈发明显,纤维直径进一步受影响。

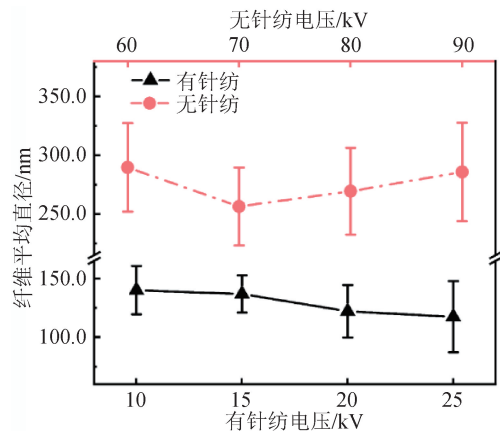
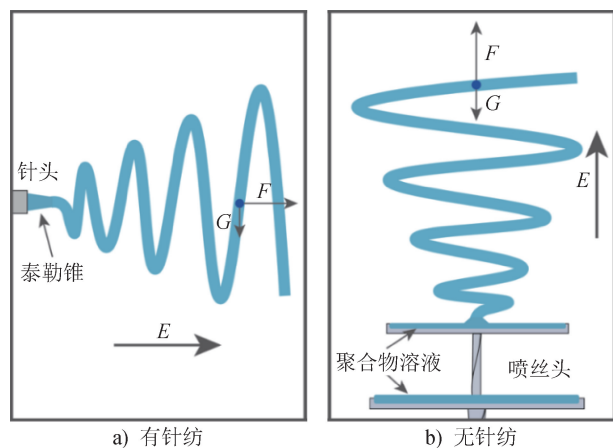


图 7 纺丝电压对 2 种静电纺工艺制备的纤维平均直径的影响
Fig. 7 Impact of spinning voltage on average fiber diameter prepared with two electrospinning processes

观察并对比图 7 中有针纺和无针纺纳米纤维的平均直径可以发现,在纺丝液质量分数相同的前提下,尽管本研究对无针纺设定了更高的纺丝电压,但所得纤维平均直径均高于有针纺,无针纺纳米纤维平均直径是有针纺的 1.6~2.0 倍,原因可基于聚合物射流的受力分析(图 8)加以解释。在静电纺丝过程中,聚合物射流会受到电场力、表面张力、聚合物内部黏弹力,以及自身重力的影响。其中,表面张力和聚合物内部黏弹力不受发射装置类型影响。这意味着,在纺丝液相同的情况下,有针纺和无针纺纤维平均直径的差异主要源于电场力和重力。图 8 中 F 为电场力, G 为重力, E 为电场力。图 8a) 中,电场力和重力的方向呈 90° 夹角,重力对纺丝射流的牵伸影响小;而图 8b) 中,电场力和重力的方向相反,即在无针纺过程中重力会削弱电场力对纺丝射流的牵伸效果,使得无针纺纤维平均直径大于有针纺。

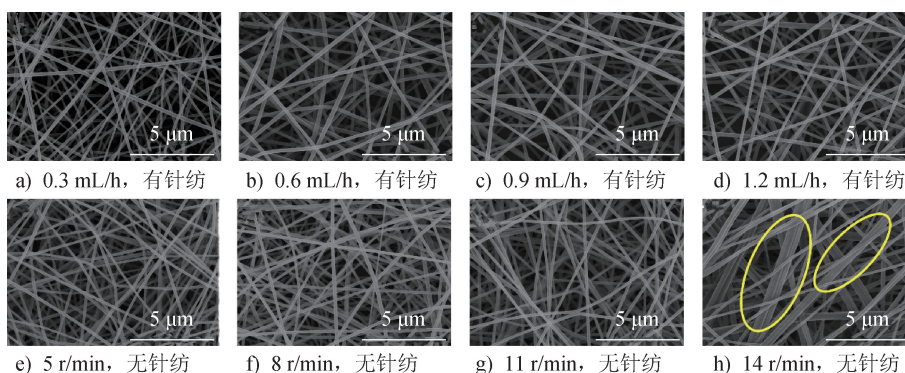


a) 有针纺

b) 无针纺

图 8 聚合物射流受力分析示意

Fig. 8 Schematic diagram of force analysis on polymer jet



a) 0.3 mL/h, 有针纺

b) 0.6 mL/h, 有针纺

c) 0.9 mL/h, 有针纺

d) 1.2 mL/h, 有针纺

e) 5 r/min, 无针纺

f) 8 r/min, 无针纺

g) 11 r/min, 无针纺

h) 14 r/min, 无针纺

图 9 不同纺丝液供给量条件下制备的纳米纤维材料表面 SEM 照片

Fig. 9 SEM Images of surface of nanofiber materials prepared under different spinning solution supply rates

从图 9a) ~ d) 可以看出:基于合适的纺丝液质量分数与纺丝电压,当挤出速度在 0.3 ~ 1.2 mL/h 时,有针纺纳米纤维形貌均无串珠、粘连及断裂等缺陷。从图 9e) ~ h) 可以看出:当喷丝辊转速在 5 ~ 11 r/min 时,无针纺纳米纤维形貌规整,但当喷丝辊转速达 14 r/min 时,所得纳米纤维出现了黏附、合并的现象,这与喷丝辊转速过快有关。在旋转式无针纺设备中,喷丝辊旋转带动聚合物纺丝液供给到喷丝头外侧柱体的表面。且喷丝辊的转速会影响喷丝头外侧纺丝液层的厚度及表面喷射点的数量^[11]。喷丝辊转速增加,喷丝头外侧将携带更多的纺丝液,纺丝液厚度增加,纤维喷射点数量增加,喷射点之间的距离减小,纤维在成形过程中彼此黏附、黏并的概率增加。

图 10 为不同纺丝液供给量条件下制备的纳米纤维平均直径对比图。从图 10 可以看出,无论是有针纺还是无针纺,纺丝液供给量的增加都会带来纤维平

综上所述,本研究中,为获得形貌良好且直径均匀的纳米纤维,纺丝电压分别选择 15 kV (有针纺) 和 60 kV (无针纺)。

2.3 纺丝液供给量对纳米纤维形貌的影响

在有针纺和无针纺中,纺丝液供给量参数分别用挤出速度和喷丝辊转速表征。配制质量分数为 22% 的 PVA 纺丝液。在有针纺工艺中,设定纺丝电压为 15 kV,接收距离为 17 cm,挤出速度分别为 0.3、0.6、0.9 和 1.2 mL/h;在无针纺工艺中,设定纺丝电压为 60 kV,接收距离为 17 cm,喷丝辊转速分别为 5、8、11 和 14 r/min。所得有针纺和无针纺 PVA 纳米纤维表面 SEM 照片如图 9 所示。

均直径的上涨。有针纺中,挤出速度从 0.3 mL/h 增至 0.6 mL/h 时,纤维平均直径涨幅较大,从 (140.6 ± 20.7) nm 跃升至 (213.4 ± 27.6) nm,这与挤出速度的增加使得单位时间内针尖供液量增大,射流体积增加,电场力对单位体积射流的牵伸作用降低有关。当挤出速度从 0.6 mL/h 提升至 0.9 mL/h 及 1.2 mL/h 时,纤维平均直径的涨幅趋于平缓,其中 1.2 mL/h 的挤出速度下纤维平均直径仅达到 (222.5 ± 33.4) nm。此外,当 PVA 纺丝液挤出速度过大时,电场力牵伸会不及时,加上 PVA 纺丝液以水为溶剂,挥发较为缓慢,这会导致纺丝液在针尖处聚集,部分聚集的纺丝液会形成液滴落下,造成纺丝液的浪费,部分聚集的纺丝液则会在溶剂挥发后堵塞针尖,影响纺丝效果。无针纺中,喷丝辊转速的增加使得纤维平均直径稳定增长,且过大的转速还会导致纤维直径的标准差扩大,如喷丝辊转速达到 14 r/min 时所得纳米纤维平均直径为 $(221.3 \pm$

45.3) nm。对比有针纺和无针纺所得纳米纤维平均直径还可以发现,无针纺控制好纺丝液的供给量可以获得小直径的纳米纤维。

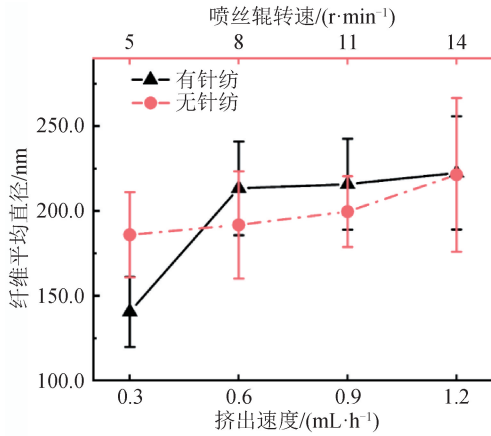


图 10 纺丝液供给量对 2 种静电纺工艺制备的纤维平均直径的影响
Fig. 10 Effect of spinning solution supply rate on the average fiber diameter prepared with two electrospinning processes

称取相同时间内有针纺和无针纺工艺纺制的 PVA 纳米纤维材料的质量,计算 2 种方法的生产率(单位 g/h),每种纺丝液供给量条件下称取 5 次,结果取平均值,如图 11 所示。

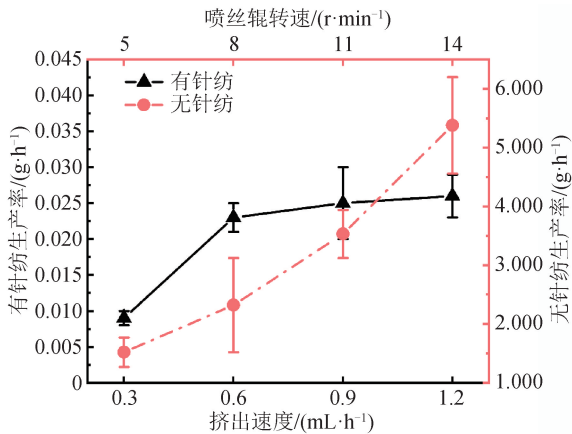


图 11 纺丝液供给量对 2 种静电纺工艺制备的纤维生产率的影响
Fig. 11 Effect of spinning solution supply rate on the fiber productivity prepared with two electrospinning processes

从图 11 可以看出,有针纺和无针纺的生产率随着纺丝液供给量的增加均呈现上升的态势。有针纺过程中,挤出速度增加(从 0.6 mL/h 升至 1.2 mL/h),生产率涨幅微弱,仅从 (0.023 ± 0.002) g/h 变化到

(0.026 ± 0.003) g/h。其中,挤出速度为 0.9 mL/h 和 1.2 mL/h 时,针头处出现了聚合物溶液堵塞现象,阻碍了其生产率的提升。无针纺过程中,喷丝辊转速的增加对其生产率的影响显著,生产率在 14 r/min 时达到最高点。有针纺在 1.2 mL/h 的挤出速度下生产率为 (0.026 ± 0.003) g/h,无针纺在 14 r/min 的喷丝辊转速下生产率达 (5.383 ± 0.821) g/h,后者约为前者的 207 倍,体现出无针纺技术在纳米纤维大规模生产中具有优越性。

虽然有针纺和无针纺的生产率都随着纺丝液供给量的增加而增加,但静电纺丝过程中纺丝液供给量需在兼顾纤维形貌与生产率的同时,避免聚合物纺丝液的浪费,故确定将挤出速度 0.6 mL/h(有针纺)和喷丝辊转速 11 r/min(无针纺)作为最佳的纺丝液供给量参数。

2.4 接收距离对纳米纤维形貌的影响

配制质量分数为 22% 的 PVA 纺丝液。在有针纺工艺中,设定纺丝电压为 15 kV,挤出速度为 0.6 mL/h;在无针纺工艺中,设定纺丝电压为 60 kV,喷丝辊转速为 11 r/min。设置接收距离分别为 17、19、21 和 23 cm。所得有针纺和无针纺 PVA 纳米纤维的表面 SEM 照片如图 12 所示。

观察图 12 中纳米纤维表观相貌可以发现,无论是有针纺还是无针纺,不同接收距离条件下得到的纳米纤维表观形貌皆完好,纤维均未出现外观瑕疵和缺陷。但纤维排列密度方面,图 12d) 中呈现的与其他条件下所得纤维排列密度有所不同,其纤维间距较大,排列稀疏,且纤维粗细对比明显,这可能是接收距离过大导致的。接收距离的增加为射流的牵伸提供了更大的空间,但同时射流在飞行过程中的不稳定性增加,部分纤维还可能受重力干扰而无法到达接收装置处,造成了接收到的纤维数量减少。

图 13 反映了不同接收距离条件下有针纺和无针纺纳米纤维的平均直径,可以看出:对于有针纺,接收距离从 17 cm 增至 19 cm 时,纤维平均直径下降,而从 19 cm 增至 21 cm 时,纤维平均直径小幅上升,高达 (223.9 ± 35.8) nm,这是因为在其他参数相同的条件下,电场强度随接收距离的增加而下降,射流受到的牵伸力受影响,进而影响了纤维的细化程度。对于无针纺,接收距离从 17 cm 增至 23 cm 时,纤维平均直径持续上升,从 (207.2 ± 25.2) nm 增至

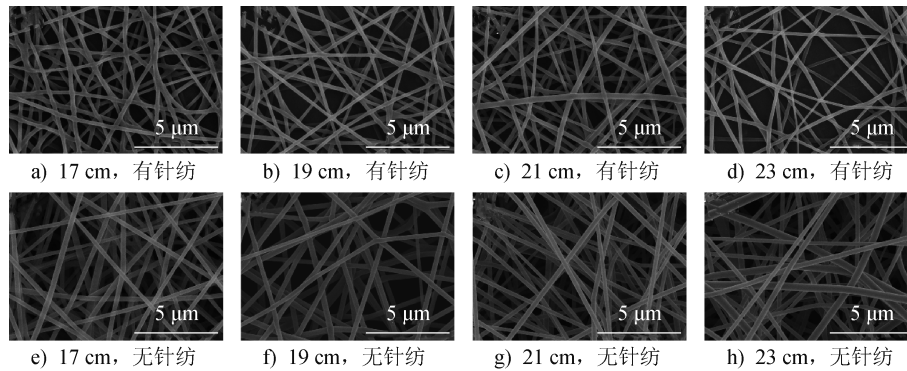


图 12 不同接收距离条件下制备的纳米纤维材料表面 SEM 照片

Fig. 12 SEM images of surface of nanofiber materials fabricated at various receiving distances

(311.2 ± 58.5) nm, 说明此时电场强度的衰减对纤维的牵伸效果产生了更大影响, 接收距离的增加带来了牵伸时间和牵伸空间的增加, 但电场强度的衰减也阻止了纤维射流的进一步细化。

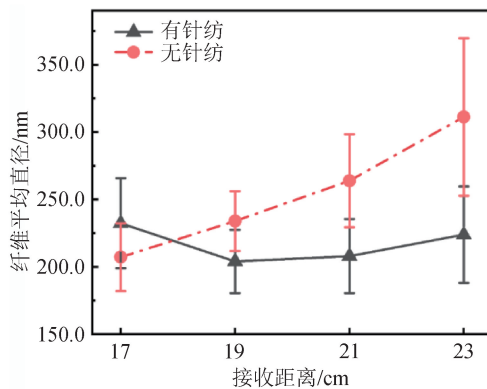


图 13 接收距离对 2 种静电纺工艺制备的纤维平均直径的影响

Fig. 13 Effect of receiving distance on average fiber diameter prepared with two electrospinning processes

在 17~23 cm 的接收距离范围内, 由于有针纺和无针纺工艺均得到了形貌良好的纤维, 故本研究以纤维直径的标准差作为最优接收距离的判断依据, 确定有针纺和无针纺的最佳接收距离为 19 cm。

3 结论

本研究分别采用有针静电纺丝和无针静电纺丝技术制备了 PVA 纳米纤维材料, 从纺丝液质量分数、纺丝电压、纺丝液供给量及接收距离这 4 项工艺参数出发, 探究 2 种纺丝技术对 PVA 纳米纤维形貌的影响规律, 筛选出有针静电纺丝和无针静电纺丝

的最佳工艺, 对比分析了 2 种技术的差别与优缺点。所得结论如下:

(1) 同为静电纺丝技术, 无针静电纺丝所得纤维在结构方面对各工艺参数的变化更为敏感。纺丝液质量分数过低则所得纤维呈串珠状并伴随断丝现象, 质量分数过高则易造成纤维黏并及大面积挂丝; 所需的纺丝电压也远高于有针静电纺丝技术, 电压过低则难以形成稳定的射流, 电压过高则会导致电场分布不均匀, 加之受重力的影响, 更易得到粗纤维; 喷丝辊转速提高使得纤维直径增加, 同时射流间碰撞概率显著提升, 纤维易形成由多根纤维黏并的纤维束结构。

(2) 在本研究所用设备和原料的条件下, 有针静电纺丝技术制备 PVA 纳米纤维的最佳工艺参数为 PVA 纺丝液质量分数 22%、纺丝电压 15 kV、挤出速度 0.6 mL/h、接收距离 19 cm, 无针静电纺丝技术制备 PVA 纳米纤维的最佳工艺参数为 PVA 纺丝液质量分数 22%、纺丝电压 60 kV、喷丝辊转速 11 r/min、接收距离 19 cm。

(3) 无针静电纺丝相较于有针静电纺丝存在一些优势。其不会造成针头堵塞, 这降低了生产过程中的维护成本; 多射流的纤维成形技术具有更高的生产率, 约为单针头静电纺的 207 倍; 对溶液槽中的聚合物纺丝液利用率高, 不会出现有针静电纺丝中针尖液滴滴落浪费的现象。但无针静电纺丝技术也存在一些不足, 如纺丝工艺窗口窄, 纺丝液的持续补充及电场分布的不均匀易导致纤维细度不稳定, 以及更容易出现纤维黏附、并丝等现象。

由于本研究未从高分子物理学的角度深入比较

构和性能的差异,故后续研究可以此为方向,进一步补充完善相关理论,为静电纺丝技术的全面理解与应用提供更坚实的理论支撑。



期刊采编平台



中国知网下载

参考文献

[1] 丁彬. 功能微纳米聚合物纤维材料[J]. 高分子学报, 2019, 50(8): 764-774.

[2] 田华峰, 袁理, 王海亮, 等. 聚乙烯醇静电纺丝纳米纤维的制备及形貌研究[J]. 中国塑料, 2018, 32(12): 91-96.

[3] 高璐璐, 徐岚. 批量制备静电纺有序纳米纤维的研究进展[J]. 现代纺织技术, 2021, 29(2): 7-21.

[4] VARESANO A, CARLETTO R A, MAZZUCHETTI G. Experimental investigations on the multi-jet electrospinning process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(11): 5178-5185.

[5] LEE J, MOON S, LAHANN J, et al. Recent progress in preparing nonwoven nanofibers via needleless electrospinning [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2023, 308(9): 2300057.

[6] VATANPOUR V, TEBER O O, MEHRABI M, et al. Polyvinyl alcohol-based separation membranes: a comprehensive review on fabrication techniques, applications and future prospective[J]. Materials Today Chemistry, 2023, 28: 101381.

[7] 李思婧, 王洪. 静电纺聚乙烯醇纳米纤维膜的耐水改性与性能研究[J]. 产业用纺织品, 2025, 43(3): 1-10.

[8] 何晓伟, 张朝奎, 刘红燕, 等. PVA 纳米纤维膜的制备及微观形貌研究[J]. 中原工学院学报, 2010, 21(2): 14-19.

[9] ALI U, ABBASS A, KHURSHID F, et al. Needleless electrospinning using a flat wheel spinneret[J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2017, 12(3): 81-89.

[10] XU Q, LIU W, YI B C. Comparative study of traditional single-needle electrospinning and novel spiral-vane electrospinning: influence on the properties of poly (caprolactone)/gelatin nanofiber membranes [J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2022, 10: 847800.

[11] YALCINKAYA F, YALCINKAYA B, JIRSAK O. Analysis of the effects of rotating roller speed on a roller electrospinning system [J]. Textile Research Journal, 2017, 87(8): 913-928.

(上接第 10 页)

[17] EHSANI F, HOA S V, SHADMEHRI F. Effect of gaps on preform and laminate made by automated dry fiber placement and resin infusion [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 173: 107629.

[18] YONG A X H, AKTAS A, MAY D, et al. Out-of-plane permeability measurement for reinforcement textiles: a benchmark exercise [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 148: 106480.

[19] 王珏, 晏石林, 李永静, 等. 剪切变形对各向异性织物主渗透率及浸润特性的影响 [J]. 纺织学报, 2024, 45(12): 109-117.

[20] 耿奕, 蒋金华, 陈南梁. 双向经编织物的内部结构对三维渗透率的影响 [J]. 复合材料科学与工程, 2020(3): 11-17.

[21] RIMMEL O, MAY D, MITSCHANG P. Impact of stitching on permeability and mechanical properties of preforms manufactured by dry fiber placement [J]. Polymer Composites, 2019, 40(4): 1631-1642.

[22] 吕良, 圣晓荣, 潘利剑, 等. 国产自动铺放干纤维渗透特性的多尺度仿真分析 [J]. 合成纤维, 2025, 54(3): 60-66.

[23] WEITZENBÖCK J R, SHENOI R A, WILSON P A. Radial flow permeability measurement. Part A: theory [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(6): 781-796.

[24] 户迎灿, 张联合, 崔健, 等. 基于 VARTM 的碳纤维单向与三维编织混杂树脂灌注工艺 [J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 57-65.